



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
Instituto de Química  
Química Tecnológica

## **Estudos sobre a copolimerização de pivalato de vinila e ácido ricinoleico modificado em miniemulsão**

André Vieira Gonçalves dos Santos

Trabalho de Conclusão de Curso

**Orientador:** Prof. Fabricio Machado Silva, D.Sc.

Brasília, 11 de Dezembro de 2019.



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
Instituto de Química  
Química Tecnológica

## **Estudos sobre a copolimerização de pivalato de vinila e ácido ricinoleico modificado em miniemulsão**

Monografia apresentada ao Instituto de Química – IQ, curso de Química Tecnológica da Universidade Brasília, como um dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Brasília, 11 de Dezembro de 2019.

*“Não existe triunfo sem perda, não há vitória sem sofrimento, não há liberdade sem sacrifício”*

O Senhor dos Anéis – O Retorno do Rei

## Agradecimentos

O trabalho aqui apresentado foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento e Pesquisa (LDPQ) do Instituto de Química da Universidade de Brasília, sob a orientação do professor Dr. Fabrício Machado Silva, o qual me se prontificou e se colocou a minha disposição neste projeto, sempre me guiando e tirando dúvidas neste projeto, ao Alan Thyago Jensen que também fez parte deste projeto e me ajudou nos primeiros passos deste trabalho.

Agradecer a Deus por ter me dado forças por não ter me deixado desistir durante as dificuldades e dúvidas que tive durante a graduação.

Agradeço imensamente aos meus pais Lidia dos Santos Alves e Maurício Vieira Gonçalves, por estarem sempre me apoiando, me dando forças, em meio a tantas dificuldades que enfrentamos e que nunca deixaram de torcer por mim, não me deixando desistir, me ensinando valores como comprometimento, humildade, respeito, que são ensinamentos que levarei para toda vida e que sempre estarão me apoiando e me aconselhando sempre que eu precisar.

A Caroline Cirilo Alves que também não me deixou desistir, que está sempre me motivando a sempre buscar mais conhecimento, sucesso, que mesmo nos momentos difíceis esteve comigo, me dando força, me acalmando nos momentos de desespero, me mostrando como superar momentos difíceis e não se deixar abater, a aprender com erros e se tornar mais forte e sábio com eles. Obrigado pela paciência que teve e por sempre ser a mulher, amiga e companheira que esteve comigo neste final de graduação não me deixando desistir e sempre me fazendo procurar no meu interior o melhor de mim.

Agradeço a todos os familiares, professores, amigos, que me apoiaram e que estiveram em toda a minha graduação, nos quais sempre levarei comigo.

## Índice de Siglas

**PVi** - Pivalato de vinila

**AFACO** - Ácido ricinoleico acrilado

**FT-IR** - Espectroscopia de infravermelho

**DSC** - Calorimetria diferencial de varredura

**RMN-H** - Ressonância magnética de hidrogênio

**TG** – Temperatura de transição vítrea

**GPC** - Cromatografia de permeação em gel

**BA** - N-butilacrilato

**BMA** - N-butilmetacrilato

**EKT** - Extended Kelen-Tudos

**HEMA** - Metacrilato de 2-hidroxietila

**BAc** - Metacrilato de boro

**OMA** - Oletato de metila metacrilado

**OA** - Ácido oleico

**RAFT** - Transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação

**GMA** - Metacrilato de glicidila

**DMM** - Distribuição da massa molar

## Resumo

O óleo de mamona é obtido a partir das sementes da planta *Ricinus communis*. As aplicações deste óleo na indústria são bastante amplas, pois vários produtos como ceras lubrificantes, cosméticos, plásticos e produção de biodiesel são derivados do óleo de mamona. Além disso ele também tem algumas aplicações medicinais. Este óleo é uma matéria-prima tão importante para indústria química devido a uma característica peculiar: possui uma hidroxila (OH) ligada na cadeia de carbono. Não existe outro óleo vegetal produzido comercialmente com esta propriedade. Neste projeto a reação de polimerização entre o óleo derivado do óleo de mamona o ácido ricinoleico acrilado (AFACO) e o Pivalato de Vinila será por miniemulsão, pois apresenta algumas vantagens em relação a polimerização em emulsão. Este trabalho tem o intuito de determinar a razão de reatividade dos pares monoméricos de Pivalato de Vinila e Ácido Ricinoleico Modificado derivado do óleo de manona. Para caracterizar este polímero será utilizado algumas técnicas com RMN-H, GPC e DSC.

**Palavras-chave:** Óleo de manona, ácido ricinoleico, pivalato de vinila.

## Abstract

Castor oil is obtained from the seeds of the *Ricinus communis* plant. The applications of this oil in the industry are quite broad, as several products such as lubricating waxes, cosmetics, plastics and biodiesel production are derived from castor oil. In addition, it also has some medicinal applications. This oil is a very important raw material for the chemical industry because of its peculiar characteristic: it has a hydroxyl (OH) bound in the carbon chain. There is no other vegetable oil commercially produced with this property. In this project, the polymerization reaction between the oil derived from castor oil acrylated ricinoleic acid (AFACO) and Vinyl Pivalate will be by miniemulsion, as it presents some advantages in relation to the emulsion polymerization. This work aims to determine the reactivity ratio of the monomeric pairs of Vinyl Pivalate and Modified Ricinoleic Acid derived from manona oil. In order to characterize this polymer, a few techniques will be used, such as H-NMR, GPC and DSC.

**Keywords:** Castor oil, ricinoleic acid, vinyl pivalate.

## Sumário

1. Introdução .....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	2
2.1 Óleo de Mamona.....	2
2.2 Polímeros.....	3
2.3 Processo de Polimerização – Polimerização em Miniemulsão .....	3
2.4 Métodos de Reação .....	4
2.5 Caracterização .....	5
2.6 Síntese do Ácido Ricinoleico derivado do óleo de mamona Acrilado.....	5
3.6.1 Modificação estrutural do Ácido Graxo de Mamona.....	6
3.6.2 Modificação estrutural do Ácido Graxo de Mamona.....	7
3. Metodologia .....	9
3.1 Polimerização dos derivados do óleo vegetal .....	9
3.2 Caracterização .....	10
3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	10
3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- $H^1$ ).....	10
3.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	11
4. Resultados e Discussões .....	12
5. Conclusão .....	17
6. Referências Bibliograficas.....	18



## Lista de Figuras e Tabelas

<b>Figura 1.</b> Fruto da Mamona.....	2
<b>Figura 2.</b> Ácido Ricinoleico.....	2
<b>Figura 3.</b> DSC curves of NIPAAm-co-2-HEA.....	5
<b>Figura 4.</b> Espectro de RMN-H do copolímero BA/BMA.....	5
<b>Figura 5.</b> Espectro de FT-IR do Bac e HEMA.....	6
<b>Figura 6.</b> Reação de saponificação óleo de mamona.....	7
<b>Figura 7.</b> Reação de acidificação do ricinoleato de sódio.....	7
<b>Figura 8.</b> Representação química reacional de epoxidação do ácido ricinoleico.....	8
<b>Figura 9.</b> Reação de abertura do anel oxirânico com ácido acrílico para obtenção do ácido ricinoleico acrilado (AFACO).....	8
<b>Figura 10.</b> Óleo ricinoleico obtido após modificação.....	8
<b>Figura 11.</b> Sonificação dos reagentes.....	10
<b>Figura 12.</b> Curva de conversão x tempo da reação AFACO + PV <i>i</i> .....	11
<b>Figura 13.</b> Temperatura de transição vítrea do polímero AFACO + PV <i>i</i> .....	12
<b>Figura 14.</b> Distribuição de massa molar (DMM) do polímero de PV <i>i</i> /AFACO.....	13
<b>Figura 15.</b> Variação da massa molar média em peso (M <sub>w</sub> ) e em número (M <sub>n</sub> ) pelo tempo.....	13
<b>Figura 16.</b> Distribuição da Massa Molar (DMM) pelo tempo.....	14
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN - <sup>1</sup> H do polímero PV <i>i</i> /AFACO.....	14
<b>Figura 18.</b> Composição do polímero PV <i>i</i> /AFACO pelo tempo.....	16
<b>Tabela 1.</b> Formulação para reação de copolimerização em miniemulsão.....	9
<b>Tabela 2.</b> Composição do polímero PV <i>i</i> /AFACO a cada tempo de reação.....	15
<b>Tabela 3.</b> Dados obtidos da reação de polimerização pelo tempo de reação.....	16

# 1. Introdução

O consumo de óleos vegetais tem tido uma influência bastante significativa na economia da região Centro-Oeste. Isto se dá pelo fato da agroindústria ter feito muitos investimentos nesses produtos, devido a sua alta aplicação industrial, o que tem sido importante para o desenvolvimento socioeconômico desta região. A versatilidade desse tipo de matéria-prima foi o que ajudou a impulsionar o seu consumo devido as suas aplicações, o seu custo de produção e o seu desenvolvimento industrial.<sup>[2,3]</sup>

Nos últimos anos a utilização de óleos vegetais para fins não alimentares, como a síntese de materiais de alto valor agregado, como produção de polímeros tem mostrado um crescimento bastante significativo. Isso se dá devido ao fato desses óleos possuírem em sua composição os chamados ácidos graxos insaturados, que são fatores importantes nas indústrias de polímeros, devido ao potencial na modificação de sua estrutura química e seu baixo custo.<sup>[1-5]</sup>

Óleos derivados de dendê, mamona, soja, copaíba e canola, tem tido grande destaque no mercado mundial, devido aos seus ácidos graxos, que tem sido aplicado nas indústrias de saúde, cosméticos, combustíveis, limpeza, plásticos e outros vários tipos de indústrias.<sup>[1-4]</sup>

A busca por produtos naturais com propriedades poliméricas se intensifica cada vez mais, produtos que possam contribuir para a sustentabilidade e que não causem impacto negativo ao meio ambiente.

O número de estudos com polímeros naturais vem tendo um grande crescimento afim de proporcionar um desenvolvimento sustentável, tendo em vista o universo de recursos que podem dar subsídios para essas atividades, nesse contexto existe o polímero extraído da mamona (*Ricinus communis*), onde uma das suas utilidades está no preenchimento de defeitos ósseos, por exemplo, no tratamento cirúrgico em ratos, mostrou-se que o material é biocompatível para essas lesões, sendo osteocondutor, permitindo o crescimento de tecido ósseo em meio aos seus poros (ALMEIDA *et al.*, 2010).

Este projeto tem como objetivo principal avaliar o potencial das reações de copolimerização de pivalato de vinila e ácido ricinoleico acrilado em em miniemulsão.

## 2. Revisão Bibliográfica

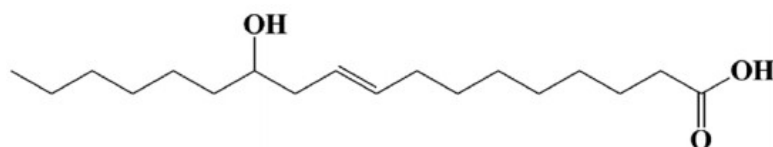
### 2.1 Óleo de mamona

A mamona, também conhecida como rícino ou *Ricinus communis* L., tem como principal produto de extração o óleo de mamona, ou óleo rícino. Atualmente o cultivo da mamona tem como finalidade a extração do seu óleo, também conhecido como óleo rícino, a cultivação de mamona teve um aumento significativo no decorrer dos anos devido à grande demanda do setor produtivo.<sup>[6-7]</sup>



**Figura 1.** Fruto da Mamona.

A extração do óleo é feita a partir da semente da mamona, e os investimentos que se tem hoje em sua extração se dá devido a sua capacidade de modificação e adaptação e pela versatilidade de aplicações industriais do seu óleo, como a produção de lubrificantes, tintas, vernizes, cosméticos, materiais plásticos, farmacêuticos e etc. As indústrias tem feito bastante investimento nos óleos de mamona pois o seu óleo possui uma única hidroxila (OH), e sua composição apresenta um alto percentual do seu ácido graxo, o ácido ricinoleico.<sup>[6,7]</sup>



**Figura 2.** Ácido ricinoleico.<sup>[23]</sup>

O aproveitamento da mamona não está somente em seu óleo, é possível utilizar os co-produtos após a extração do óleo, como a “Torta” que é um subproduto gerado da extração do óleo da casca da mamona, tendo assim diversas finalidades, como fonte de alimento para diversos animais e para fins nutricionais por possuir um alto teor de aminoácidos.<sup>[7]</sup>

## 2.2 Polímeros

Polímeros são compostos de elevada massa molar, devido ao agrupamento de pequenas unidades estruturais, denominadas de monômeros, que ao ligar-se umas às outras formam macromoléculas, com diferentes propriedades, características e aplicações.

Os polímeros podem ser divididos entre naturais e sintéticos. Os naturais são aqueles não são desenvolvidos na indústria, ou seja, são materiais encontrados na própria natureza, como por exemplo, o látex obtido da seiva da seringueira. Já os sintéticos são aqueles sintetizados por reações de polimerização nas indústrias, provenientes de diferentes tipos de matéria – prima.<sup>[10, 12]</sup>

Polímeros sintéticos podem ser obtidos a partir de diferentes processos de polimerização como polimerizações em cadeia ou em etapas, onde estes influenciam bastante no material que será desenvolvido. A estrutura molecular do polímero não depende somente das propriedades químicas do monômero, mas depende também do tipo de processo utilizado no processo, pois este também irá influenciar nas características do material produzido visando diferentes aplicações do material polimérico.<sup>[11]</sup>

Uma das características fundamentais dos polímeros são as suas propriedades mecânicas, que são qualificadas de acordo com o modo que esses materiais reagem a uma aplicação mecânica sobre eles, podendo ser deformação ou tensão.<sup>[11-12]</sup>

A massa molar é também uma propriedade muito importante, pois ela tem influência direta nas propriedades do polímero sintetizado, como a viscosidade, resistência mecânica, fluidez, etc. Outro fator importante importantíssimo e a composição final do polímero, pois sabendo a sua composição final, é possível então determinar a razão de reatividade entre os pares monoméricos e assim propor mecanismos que possam melhorar a reação e consequentemente o material final a ser obtido.<sup>[8, 11,12]</sup>

## 2.3 Processo de Polimerização em Miniemulsão

A produção de materiais poliméricos vem sendo muito visada, por conta da versatilidade em suas propriedades e aplicações. A preparação desses compostos pode ser feita de diversas maneiras, como polimerização em emulsão, suspensão, miniemulsão (que será utilizada neste trabalho), etc.<sup>[6-7]</sup>

O que vem sendo muito utilizado para a produção deste tipo de material são os óleos vegetais, devido as suas propriedades de estrutura que acabam por favorecer a polimerização, assim como as propriedades do produto polimérico obtido, o que faz com eles se tornem uma matéria-prima de grande importância para as indústrias.<sup>[8,13]</sup>

Assim como o tipo de material utilizado na polimerização afeta as propriedades finais do polímero, os processos de polimerização também proporcionam a obtenção de propriedades variadas do produto final, como por exemplo, tamanho de partícula, massa molar, temperatura de transição, viscosidade, etc.<sup>[7,8,13]</sup>

Quando se trata de polimerização em emulsão ou miniemulsão, ou seja, meios dispersos, é possível ter um maior controle de propriedades como o tamanho de partícula e a massa molar. Mesmo ambos os processos proporcionarem tais características, o processo em miniemulsão tem um maior destaque pois é um processo versátil proporcionando a formação de polímeros com as mais variadas composições. Isso é possível devido as suas partículas serem polimerizadas nas pequenas gotas dos monômeros, formadas na dispersão, que atuam como minireatores no processo.<sup>[6-8]</sup>

Uma miniemulsão é composta basicamente por dois líquidos imiscíveis onde um é uma fase orgânica, contendo um monômero hidrofóbico e co-estabilizador, e uma fase aquosa composta por água e surfactante, usado para minimizar o efeito de coalescência, e utiliza-se de um sonificador para promover a formação de dispersões coloidais estáveis, nas quais nanogotas monoméricas encontram-se dispersas na fase contínua aquosa.<sup>[9,13]</sup>

A polimerização em miniemulsão é uma técnica de polimerização, um tanto quanto singular, em que um co-estabilizador é usado e um cisalhamento é aplicado a fim de obter partículas de polímero em uma escala nanométrica. Onde o co-estabilizador é um fator importante nesta técnica de polimerização por prevenir o sistema de difusão de monômeros e a coalescência, garantindo assim uma estabilidade nas miniemulsões juntamente com a redução do tamanho das gotículas monoméricas.<sup>[9-10]</sup>

## 2.4 Métodos de reação

Diferentes métodos de reação podem ser empregados em uma reação de polimerização, pois cada método proporciona uma característica diferente para o material final produzido. Nos últimos trabalhos realizados sobre polimerização, foram utilizados variados tipos de processos, para a obtenção de diversos tipos de material e finalidade.

Como em um estudo feito em 2018, o processo foi de uma reação *in situ* para a síntese de termoplásticos. Segundo os pesquisadores a formação reativa *in situ* de termoplásticos fornece uma nova perspectiva para a geração de materiais e compósitos recicláveis e mais resistentes. Um

monômero fundido de baixa viscosidade é combinado com uma mistura ativadora e iniciadora antes de ser injetado em um molde onde ocorre um rápido processo de polimerização livre de subproduto. [19]

Em um outro ensaio feito por Justin X. Zhong em 2017 sobre nanopartículas de poli(ácido metacrílico-*co*-acrilamida) sintonizáveis por polimerização em emulsão inversa, as nanopartículas de hidrogel foram preparadas por polimerização por emulsão inversa. O uso de polimerização em suspensão inversa é um desenvolvimento relativamente novo. Polimerização em suspensão inversa é conduzida com a dispersão de monômeros solúveis em água numa matriz orgânica contínua. Termodinamicamente, a dispersão é instável e requer contínua agitação e adição de agentes estabilizantes. A iniciação geralmente é feita termicamente ou quimicamente, com um radical livre de um azocomposto ou percomposto. [6-9]

Uma outra maneira de síntese de copolímeros se dá pela polimerização radicalar. Este processo de reação foi usado em uma pesquisa no Rio de Janeiro, por ser um processo que pode ser realizado em condições moderadas e com uma certa robustez tecnológica, sem a necessidade de equipamentos muito sofisticados. [14]

As polimerizações em miniemulsão também são muito utilizadas. Em um projeto desenvolvido na UFSC, utilizou-se a polimerização em miniemulsão para sintetizar um polímero visando uma elevada massa molecular, o que foi possível com a miniemulsão. Obtendo um polímero que apresentou resultados em que sua citotoxicidade e absorção celular mostraram que as nanopartículas produzidas, tem uma biocompatibilidade *in vitro* desejável, propiciando a uma potencial aplicação biomédica. [15]

Em um outro estudo, foi feita uma polimerização em emulsão, na síntese de uma nova classe de látices copoliméricos de pivalato de vinila e ácido oleico modificado. É uma técnica de polimerização muito utilizada e bastante versátil, principalmente quando se utiliza em óleos vegetais na síntese de materiais copoliméricos com massas molares e temperatura de transição vítrea elevadas. [22]

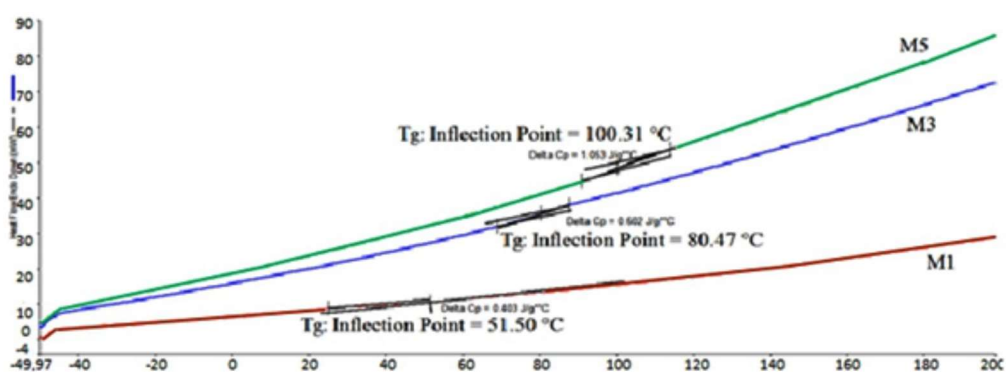
Como é possível observar inúmeros processos podem ser usados para a produção de materiais poliméricos onde cada método tem sua característica única permitindo a produção de materiais com uma variedade enorme de propriedades e com diferentes aplicações do produto final. Além dos processos citados nos estudos apresentados acima, existem vários outros processos de polimerização, como a polimerização em suspensão, em emulsão, em dispersão, em miniemulsão, etc.

## 2.5 Caracterização

Os instrumentos para caracterização química tiveram um desenvolvimento muito grande nos últimos anos. Para se obter a caracterização de um determinado material ou é necessário a combinação de técnicas de manipulação para extração e identificação do analito em questão além de conhecimento técnico para a interpretação dos resultados obtidos para, assim, obter as propriedades químicas do material que está sendo analisado.

Quando se trata da caracterização de polímeros, algumas técnicas empregadas para fazer a sua análise são um pouco mais específicas. Estudos realizados nos últimos anos mostram que os equipamentos mais utilizados para caracterizar um polímero são aqueles que podem fornecer informações mais importantes nas propriedades de um polímero, como tamanho de cadeia, peso molecular, estrutura da cadeia, dureza do material, e propriedades térmicas como o ponto de fusão e temperatura de transição vítrea.

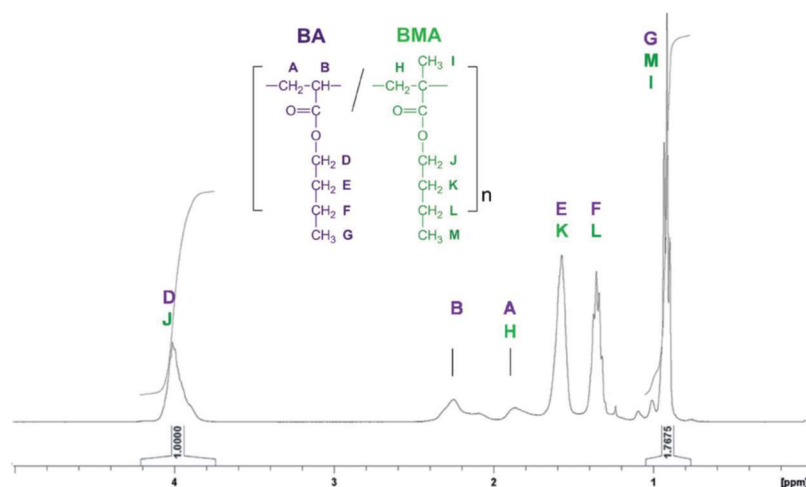
Em 2016 em um estudo de síntese e caracterização de um polímero), feito por U. Nakan, foi feita caracterização térmica utilizando um DSC para determinar a temperatura de transição vítrea do NIPAAm-HEA, onde foi obtido uma curva do tipo:



**Figura 3.** Curvas de DSC do NIPAAm-co-2-HEA. <sup>[16]</sup>

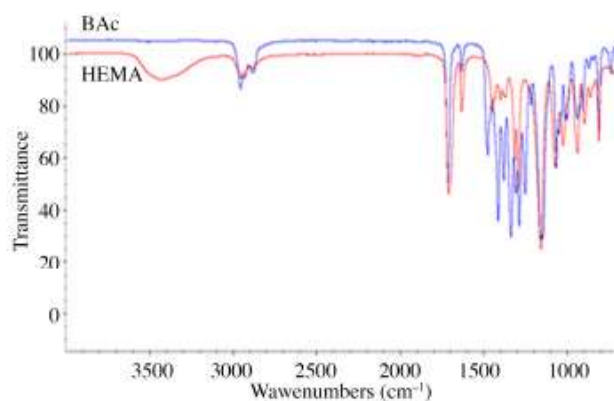
De acordo com a Figura 3 é possível estimar que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), é aproximadamente 85 °C. Os hidrogêis de poli(NIPAAm-co-2-HEA) exibem uma única transição entre  $T_g$  dos dois homopolímeros. A temperatura de transição vítrea de M1 pode ser devido a poli (2-HEA), e  $T_g$  de M3, M5 devido a poli NIPAAm. <sup>[16]</sup>

Em outra pesquisa sobre caracterização de polímeros, foi utilizado duas técnicas de caracterização o RMN-H para determinação da estrutura da cadeia polimérica e da composição, e o GPC para determinação da massa molar e distribuição do peso molecular. A composição do copolímero (BMA e BA) foi medida com um espectrômetro RMN-H<sup>1</sup> usando CDCl<sub>3</sub> (clorofórmio deuterado) como solvente. <sup>[17]</sup>



**Figura 4.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN do copolímero BA/BMA. <sup>[17]</sup>

A Figura 4 apresenta os espectros de RMN, onde é possível notar que os picos referentes aos monômeros BA/BMA presentes na cadeia polimérica. Um outro exemplo para determinação da estrutura de uma cadeia polimérica é pela espectroscopia de infravermelho (IR) como em uma pesquisa feita por Tuba CAKIR CANAK, onde ele conseguiu confirmar a estrutura do monômero Bac. Observando o espectro de infravermelho do monômero, o Bac mostrou uma banda de -CH a 2960 cm<sup>-1</sup>, banda característica de éster C = O a 1717 cm<sup>-1</sup>, banda C = C em 1637 cm<sup>-1</sup> e B-O grupo a 1417 cm<sup>-1</sup>. Diferenças nos espectros do metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) e do monômero Bac é o desaparecimento do pico característico do grupo HEMA-OH em torno de 3420 cm<sup>-1</sup> e da nova banda B-O em 1417 cm<sup>-1</sup>, Figura 5. <sup>[18]</sup>



**Figura 5.** Espectro de FT-IR do Bac e HEMA.<sup>[18]</sup>

## 2.6 Sínteses do Ácido Ricinoleico Modificado

O óleo ricínio teve sua estrutura química alterada para polimerização via radicais livres. O trabalho será realizado em quatro etapas consecutivas: obtenção dos ácidos graxos, epoxidação, incorporação do grupo acrilato, polimerização dos derivados dos óleos vegetais, estimação de parâmetros baseadas em métodos de otimização heurísticos.

### 2.6.1 Síntese do Ácido Ricinoleico derivado do óleo de mamona Acrilado (AFACO)

A síntese do ácido Ricinoleico foi obtido de acordo com a literatura<sup>[8]</sup>, onde está descrito o processo de obtenção do ácido graxo e do óleo AFACO.

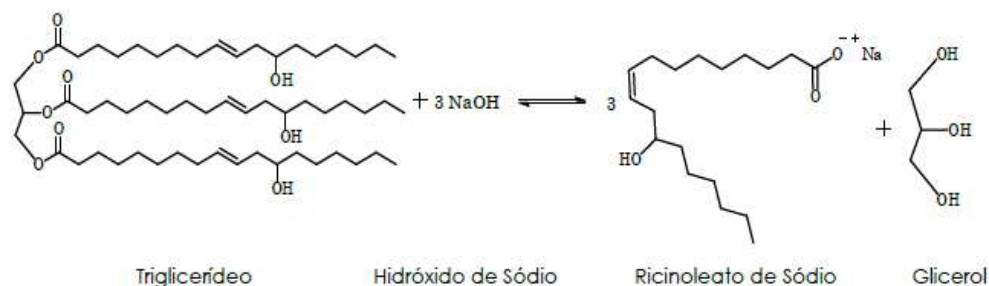
**Reagentes:** NaOH ( $\geq 98\%$ , SIGMA-ALDRICH), metanol (99%, LAURYLAB), óleo de soja (SIGMA-ALDRICH), ácido fórmico (SIGMA-ALDRICH), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%) (ACROS ORGANICS), éter dietílico (SIGMA-ALDRICH), 1,2-dicloroetano (SIGMA-ALDRICH), NaHCO<sub>3</sub> (ACROS-ORGANICS), ácido acrílico (SIGMA-ALDRICH) e Hidroquinona (99%, ACROS-ORGANICS) foram usados como recebidos. O acrilato de etila foi fornecido pela SIGMA-ALDRICH e peróxido de benzoíla (PBO) ( $> 98\%$ , SIGMA-ALDRICH).

#### *Obtenção do Ácido Ricinoleico a partir do óleo de mamona*

O ácido ricinoleico foi obtido em duas etapas, na qual consiste em saponificação do óleo de mamona com NaOH concentrado e em seguida uma acidificação, com HCl concentrado, do sal proveniente da etapa de saponificação.<sup>[8]</sup>

##### **i) Saponificação do Óleo de Mamona**

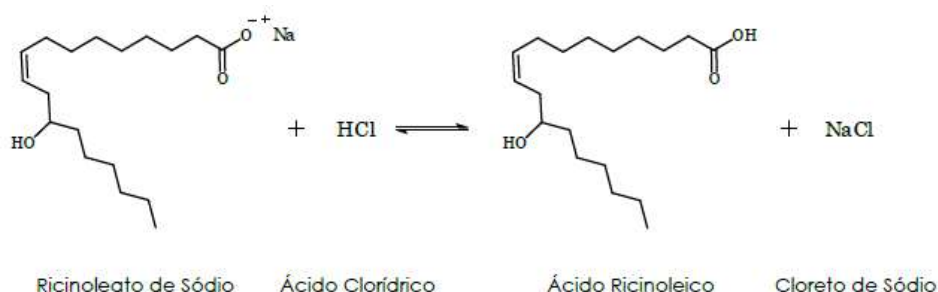
Na proporção molar de 1:3, o óleo de mamona foi adicionado à solução de hidróxido de sódio (NaOH) de concentração 3M, formando o ricinoleato de sódio e glicerol, conforme mostra a reação abaixo na **Figura 6**. Onde essa reação foi feita na proporção de 1:3.<sup>[8]</sup>



**Figura 6.** Reação de saponificação óleo de mamona.<sup>[8]</sup>

## ii) Acidificação do sal obtido a partir da reação de saponificação

Após a etapa de saponificação, foi iniciado o processo de acidificação do produto formado na etapa anterior, na qual consistiu na adição lenta do ricinoleato de sódio a uma solução de ácido clorídrico concentrado, e já aquecida a 70°C.<sup>[8]</sup> A **Figura 7** nos mostra como ocorreu a reação.



**Figura 7.** Reação de acidificação do ricinoleato de sódio.<sup>[8]</sup>

O produto obtido após a acidificação foi solubilizado em diclorometano e purificado com água quente e sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e foi deixada sob vácuo por 48h. Após a síntese do ácido graxo de mamona foi então feita a modificação do mesmo para obtenção do ácido ricinoleico metacrilado.<sup>[8]</sup>

## 2.6.2 Modificação estrutural do Ácido Graxo de Mamona

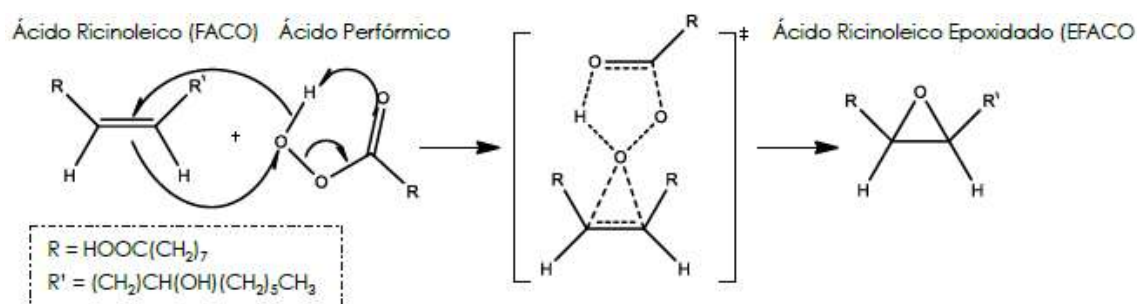
O ácido ricinoleico obtido foi modificado por meio de duas etapas: i) epoxidação e ii) abertura do anel oxirânico;

### i) Epoxidação do Ácido Graxo de Mamona (EFACO)

A etapa de epoxidação foi obtido, baseando-se na reação na instauração presente no ácido graxo de mamona com um peróxido per fórmico orgânico, obtido a partir de uma reação *in situ*, originando-se assim o anel oxirânico.<sup>[8]</sup>

O ácido fórmico foi colocado juntamente com o ácido ricinoleico em um reator de 500 mL, em 40 g de tolueno à uma temperatura de 55°C sob agitação. Ao atingir a temperatura desejada, o peróxido de hidrogênio foi gotejado por 1h e o sistema permaneceu sob temperatura e agitação constante por mais 12h.<sup>[8]</sup>



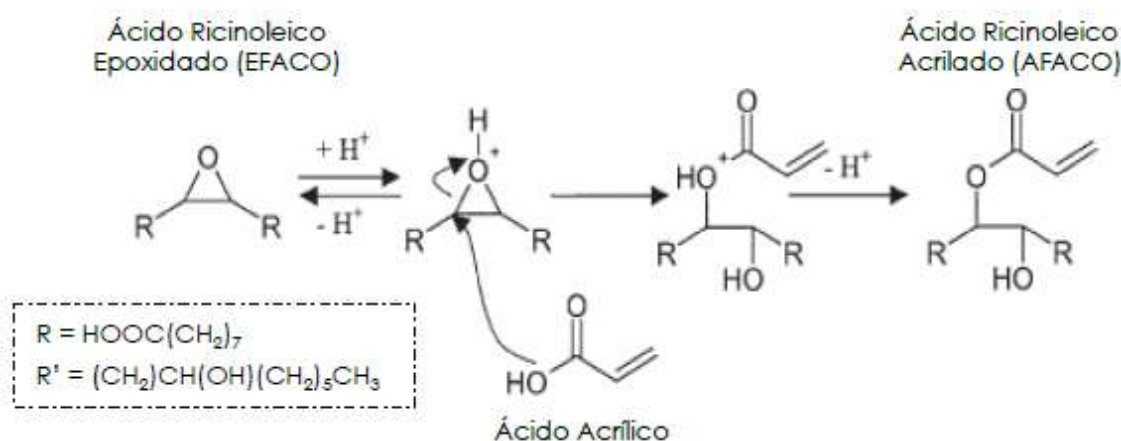


**Figura 8.** Representação química reacional de epoxidação do ácido ricinoleico.<sup>[8]</sup>

O produto obtido apresentou uma coloração amarela-esbranquiçada e alta viscosidade. O EFACO foi lavado com água à temperatura de 60 °C, solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  e deixado sob vácuo por 12h.<sup>[8]</sup>

## ii) Acrilação do Ácido Graxo de Mamona Epoxidado (AFACO)

A reação de acrilação é caracterizada pela abertura do anel oxirânico catalisada pelo ácido acrílico onde em um reator de vidro, o EFACO, obtido na etapa anterior, foi colocado em contato com o ácido acrílico na presença de hidroquinona. A reação química que originou o ácido graxo de mamona acrilado (AFACO) é apresentada na **Figura 9**.<sup>[8]</sup>



**Figura 9.** Reação de abertura do anel oxirânico com ácido acrílico para obtenção do ácido ricinoleico acrilado (AFACO).<sup>[13]</sup>

O óleo final obtido após ser modificado apresenta uma cor amarelada e com uma elevada viscosidade, como mostrado na Figura 11.



**Figura 10.** Óleo ricinoleico obtido após modificação.

### 3. Metodologia

Os principais constituintes da polimerização em miniemulsão serão os monômeros (PVi e AFACO), a água como fase contínua, o emulsificante, o iniciador hidrossolúvel e aditivos de estabilização. O polímero obtido será caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN) para avaliação da estrutura macromolecular e determinação da composição dos copolímeros, Cromatografia de Permeação em Gel para determinação do peso molecular e DSC para determinar a  $T_g$  do material.

#### 3.1 Polimerização dos derivados do óleo vegetal

Nesta etapa foi feita a copolimerização em miniemulsão do AFACO com o Pivalato de Vinila (PVi) para obtenção das curvas de conversão. O sistema de miniemulsão é composto por uma fase orgânica (um ou mais monômeros), fase contínua, surfactante, co-estabilizador (ou hidrófobo) e iniciador, que por sua vez pode ser organossolúvel ou hidrossolúvel (outra vantagem da miniemulsão)

A formulação usada para esta reação de polimerização foi baseada em um estudo que se encontra na literatura<sup>[13]</sup>, onde os monômeros usados nesta reação foram alterados. Para esta reação foi usando uma fração de 10% de AFACO e 90% de PVi.

**Reagentes:** AFACO, PIVALATO DE VINILA (fornecido pela SIGMA-ALDRICH), HEXADECANO (também fornecido por SIGMA-ALDRICH) como agente hidrofóbico, DODECIL SULFATO DE SÓDIO (LAURILSULFATO) surfactante, ÁGUA DEIONIZADA (MILI-Q) e o PERÓXIDO DE BENZOÍLA (PBO) como iniciador (fornecido por).

A Tabela 2 mostra a formulação usada para a reação de copolimerização em miniemulsão do AFACO com o PVi, foi utilizado 10% de AFACO e 90% de PVi.

**Tabela 1.** Formulação para reação de copolimerização em miniemulsão.

Reagentes	Massa (g)
AFACO	0,6
PVi	5,4
Laurilsulato	0,06
Hexadecano	0,36
H <sub>2</sub> O	24
PBO	0,1

Esta reação em miniemulsão foi feita com auxílio de um aparelho ultrassom. Após os reagentes terem sido todos pesados em um béquer de 50 mL, este foi levado para o equipamento de ultrassom para que fosse feita a sonificação da mistura. A sonificação tem que ser feita a baixa temperatura, caso contrário a reação de polimerização começa já na sonicação devido ao aquecimento da ponteira, por essa razão a mistura precisa ser feita em banho de gelo. A sonificação foi feita com 60% de amplitude por 2 minutos.

A mistura que foi então sonificada (Figura 12) agora será dividida em 8 ampolas para que possa ser feita a curva de conversão, para assim poder ser possível determinar qual o tempo necessário para que se obtenha uma conversão de 10% dos monômeros em polímero para que possa ser determinada a razão de reatividade dos pares monoméricos.



**Figura 11.** Latex após sonificação.

As ampolas foram colocadas em um reator a uma temperatura de 80°C, e a conversão foi medida pelo tempo de cada ampola no reator. A cada medida de tempo uma ampola era retirada e sua conversão era determinada por gravimetria. Para isso era pesada uma cápsula de alumínio vazia e depois com hidroquinona, feito isso, aproximadamente 1g da amostra, retirada da ampola, é pesada e levada para secar em uma estufa, o material seco é pesado e a partir daí então se calcula a conversão dos monômeros em polímero, essa curva de conversão é representada pelas tabelas e gráficos a seguir.

$$x = \frac{m(\text{polímero})}{m(\text{amostra}) \cdot f}$$

onde  $f$  é fração mássica dos monômeros equivale a 0,184.

## 3.2 Caracterização do Polímero

Para este polímero serão usadas técnicas para caracterização térmica, que será feita por calorimetria diferencial de varredura (DSC),  $^1\text{H}$ -RMN- que será usada para determinar a composição química e estrutural e o GPC para determinação da distribuição das massas molares e massas molares médias.

### 3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A caracterização térmica da amostra foi feita com um calorímetro Shimadzu DSC-60 (Shimadzu Scientific Instruments), sob atmosfera de inerte de Hélio. A análise seguiu um perfil com uma rampa de aquecimento de -100 °C a 150 °C, uma rampa de arrefecimento de 150 °C a -100 °C e uma outra rampa de aquecimento de -100 °C a 150 °C com taxas de aquecimento e arrefecimento de 10°C·min<sup>-1</sup>. Os dados obtidos da segunda rampa de aquecimento foram usados para determinar a temperatura de transição vítrea.

### 3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$ -RMN)

A composição química e estrutural do polímero foi avaliada através dos espectros gerados pelo equipamento de  $^1\text{H}$ -RMN- (Varian Mercury Plus M300 MHz, Varian Instruments) equipado com uma sonda de 54 mm, operando a 300 MHz. Cerca de 25 mg de amostra foram dissolvidas em

aproximadamente 1 mL de clorofórmio deuterado e os espectros foram adquiridos a 25 ° C, utilizando TMS ( $\delta=0$  ppm) como padrão interno.

### 3.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

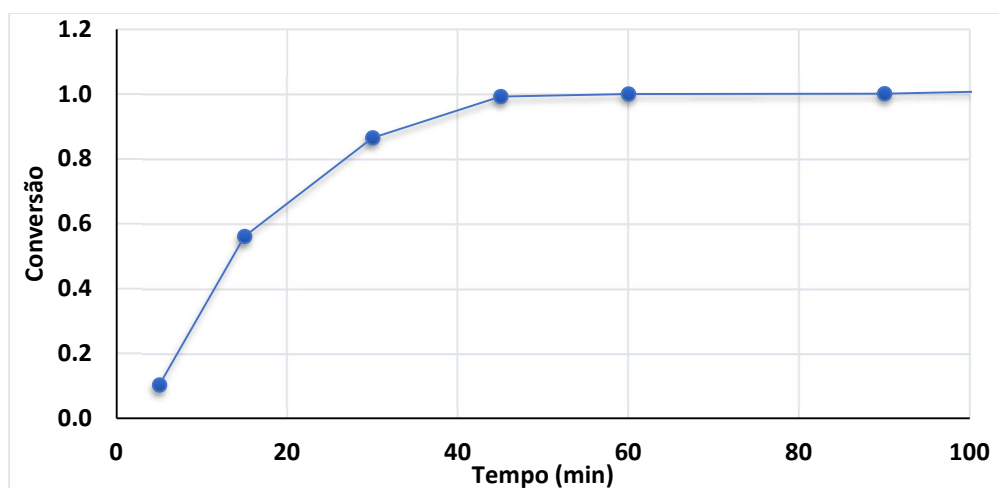
As distribuições de massa molar (DMM) e as massas molares médias ( $M_w$  e  $M_n$ ) foram determinados pela filtragem de uma solução de polímero contendo 0,5 % de massa polimérica (solvente tetra-hidrofurano) por meio de um filtro de Teflon com um tamanho de malha de 45  $\mu\text{m}$  seguida por injeção automática de 20 mL da solução polimérica em um (HPLC LC-20<sup>a</sup>, Shimadzu) equipado com um detector de índice de refração (RID-10A), utilizando THF como fase móvel, a 40 °C, e com uma vazão volumétrica de 1 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup> e um conjunto de colunas composto de três colunas de 300 x 8 mm montadas em série (GPC-801, CGP-804 e GPC-807). As massas molares médias e as distribuições da massa molar foram calculadas com base em padrões de poliestireno com massa molar média no intervalo entre 580 g  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> e 3.800.000 g  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> e dispersão de massa molar ( $D_M$ ) em torno de 1.

## 4. Resultados e Discussões

Após feitas todas a reação de polimerização em miniemulsão, foi possível obter a seguinte curva de conversão, como mostra a Figura 13.

Baseado nestes dados foi possível determinar que em 5 minutos de reação utilizando PBO como iniciador foi obtido 10% de conversão dos monômeros em polímero e em 60 minutos foi obtido a conversão total dos monômeros em polímero, uma reação bem rápida.

Na síntese deste polímero foi utilizada a hidroquinona em elevada concentração, com a finalidade de inibir a polimerização do ácido metacrílico. Sua presença acarreta na redução da velocidade de reação, como resultado de sua reação com os radicais livres de iniciador.



**Figura 12.** Curva de conversão x tempo da reação AFACO + PVi.

## 4.1 Caracterização do Polímero (AFACO+PVi)

### 4.1.1 Análise em DSC

Foi feita a análise térmica do polímero e a partir daí foi obtido o valor da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do produto. Com base na Figura 14 apresentada abaixo foi possível determinar que o polímero tem uma  $T_g$  em torno de 44 °C.

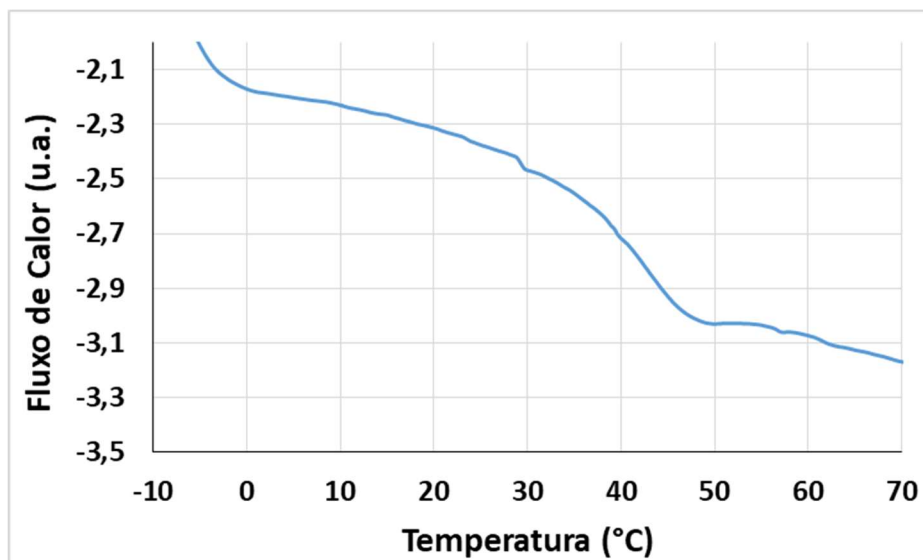


Figura 13. Temperatura de transição vítrea do polímero AFACO + PVi.

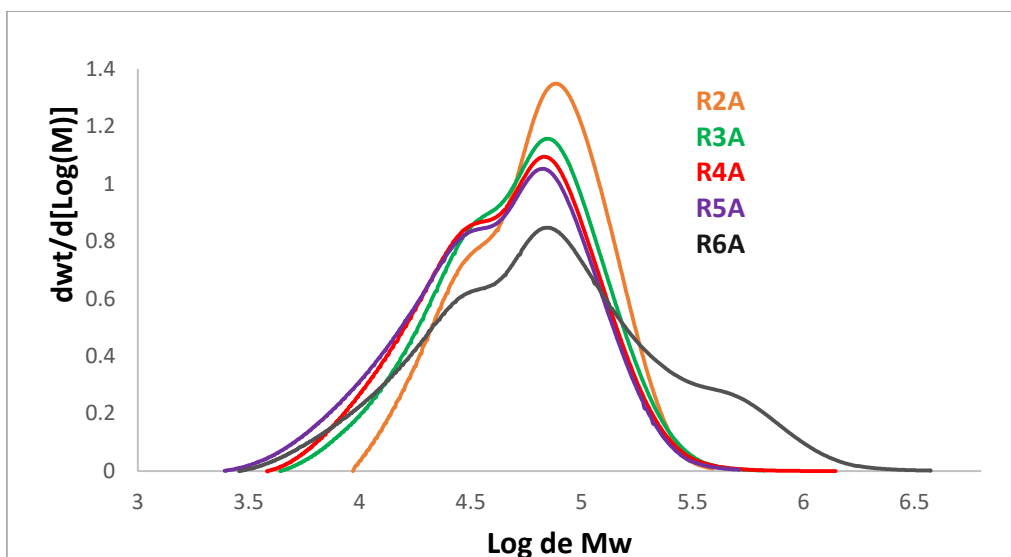
Este polímero apresenta uma fração de AFACO de 10% em relação ao PVi. Fazendo uma comparação com um outro trabalho que também fez uma reação de PVi com oleato e metila metacrilado a  $T_g$  do material obtido, na mesma fração de 10%, foi de 53,8°C, cujo copolímero foi obtido por meio de uma polimerização em emulsão.<sup>[25]</sup>

Em comparação com outro artigo, a reação de polimerização foi feita em miniemulsão utilizando também o óleo de mamona modificado onde (foi modificado para ácido ricinoleico acrilado) a fração molar de óleo usada na reação foi de 60% em relação ao metacrilato de metila onde foi obtida uma  $T_g$  de 43°C.<sup>[26]</sup> O que foi possível perceber em comparação aos dois trabalhos citados foi de que a  $T_g$  do polímero diminui à medida que aumenta a quantidade do monômero metacrilado.

### 4.1.2 Análise no GPC

Quando se trata de polímeros, a massa molar é uma das mais importantes propriedades físicas do material a ser estudado, pois é ela quem irá definir a utilização do polímero gerado.<sup>[31,32]</sup> As propriedades físicas e mecânicas do material dependem da distribuição de massa molar (DMM), essas propriedades são diretamente influenciadas pela estrutura macromolecular dos polímeros, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea, a tensão máxima de ruptura, a resistência ao impacto, a taxa de propagação de ruptura, a adesão, entre outras.<sup>[31,32]</sup>

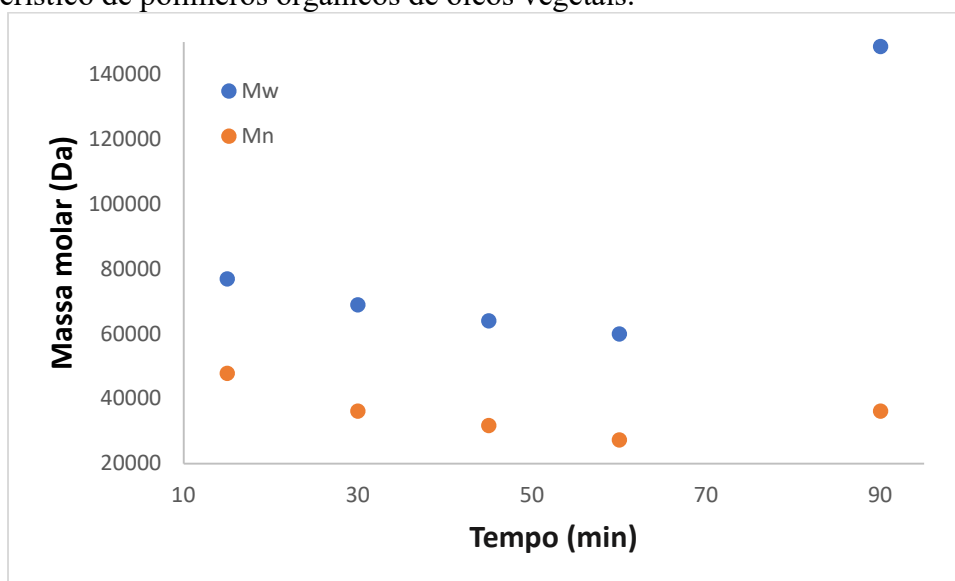
A Figura 15 mostra as distribuições de massas molares (DMM) do polímero PVi/AFACO pelo tempo de reação, onde foi possível obter um polímero com uma alta massa molar. A curva R5A representa a conversão total do monômero em polímero, podemos notar que são gráficos bimodais, essa distribuição bimodal se deve à variação do peso molecular do polímero no decorrer do processo de polimerização.



**Figura 14.** Distribuição de massa molar (DMM) do polímero de PVi/AFACO.

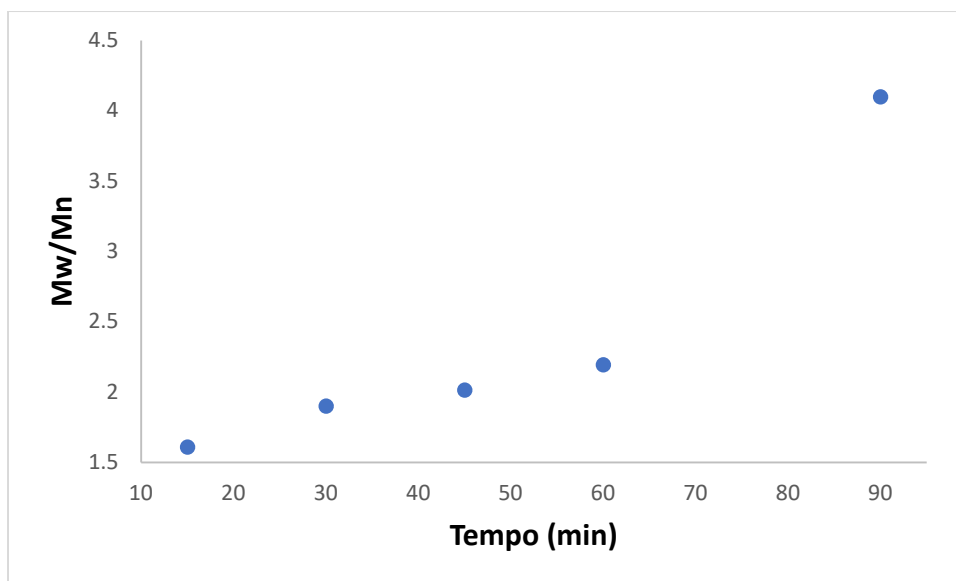
Essa distribuição bimodal também se dá devido ao fato de ser um polímero derivado de um óleo vegetal, devido a modificação desse óleo, como no trabalho de Jensen et al. onde ele utilizou um oleato de metila acrilado. De acordo com a Figura 15, DMMS largas e bimodais são obtidas durante a copolimerização, como resultado da diferença de reatividade dos pares monoméricos.

Já na Figura 16 temos os valores de Mw (massa molar médio em peso) e Mn (massa molar médio em número), baseado nestes dados podemos ver que é um polímero de alta massa molar, o que é bem característico de polímeros orgânicos de óleos vegetais.



**Figura 15.** Variação da massa molar média em peso (Mw) e em número (Mn) pelo tempo.

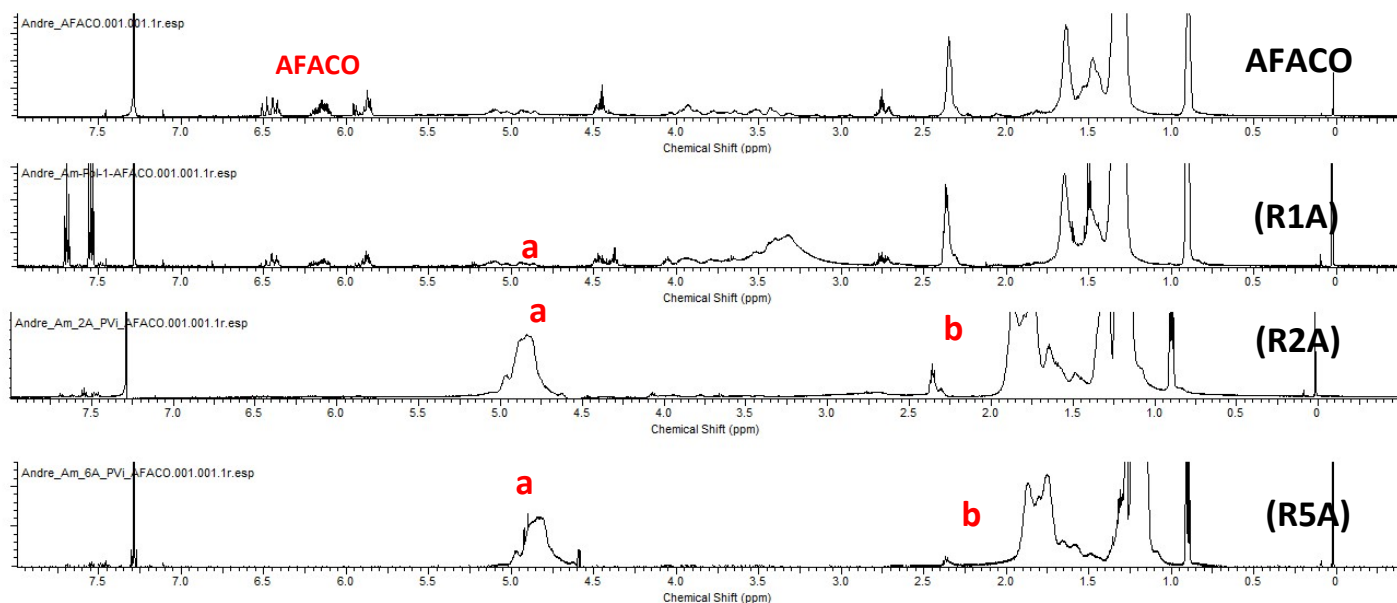
Na Figura 17 temos a dispersão de massa molar do polímero ( $D_M$ ), que é a razão entre o Mw/Mn, onde a  $D_M$  é sempre maior que a unidade, a menos que todas as moléculas de uma dada amostra tenham a mesma massa molar. Pode-se notar que a  $D_M$  aumenta com decorrer o que era esperado devido a taxa de conversão que aumenta ao longo do tempo, quanto maior a conversão maior a  $D_M$  do material.



**Figura 16.** Dispersão da massa molar  $\bar{D}_M$  a longo do tempo de reação.

#### 4.1.3 Análise do $^1\text{H}$ -RMN

A Figura 18 apresenta os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos materiais copoliméricos obtidos ao final dos processos, onde temos todos o RMNs do óleo AFACO (**A**) até o polímero final com 100% de conversão (**D**), onde o pico (a) é referente ao polímero formado do óleo AFACO. O RMN foi utilizado para calcular as composições do polímero no decorrer do tempo, nesta reação foi utilizado somente 10% de óleo e 90% de PVi, e pela tabela de composição (Tabela 3) podemos ver que temos de fato uma maior concentração de PVi do que de óleo. Podemos notar que nos primeiros 5 min de reação (**B**), onde tivemos 10% de conversão somente, podemos perceber o início da formação do pico do polímero PVi/AFACO em (**B**) (a).



**Figura 17.** Espectro de RMN –  $^1\text{H}$  operando a 600MHz e obtidos em  $\text{DCCl}_3$ , do copolímero de PVi e AFACO. Onde temos a estrutura molecular do óleo AFACO, em **R1A** a estrutura do copolímero com

10% de conversão, em **R2A** a estrutura do copolímero já com 50% de conversão e em **R5A** com 100% de conversão.

Após a análise, várias alterações podem ser observadas nos espectros obtidos para os diferentes copolímeros, ficando evidente o desaparecimento dos picos relativos as insaturações presentes em ambos os monômeros (PVi e AFACO), e o surgimento de picos relacionadas a presença de PVi/AFACO (Figura 17-d), quando comparado com o espectro obtido para o homopolímero (AFACO) (Figura 17-a).

Admitindo a sua incorporação às cadeias poliméricas, a fração de AFACO nas cadeias dos copolímeros foi calculada a partir da Equação 9.<sup>[33]</sup> Pensando assim, o aumento da fração de AFACO acarreta na redução do valor da integral do pico relativo ao hidrogênios utilizados para analisar o PVi ( $\delta = 4,6 - 5,0$  ppm) e por um aumento do valor da integral relativa aos hidrogênios de PVi/AFACO ( $\delta = 5,8 - 6,6$  ppm) o que reflete sua incorporação nas cadeias do copolímero.

$$\chi_{AFACO} = \frac{N_a I_{H_b}}{N_a I_{H_b} + N_b I_{H_a}}$$

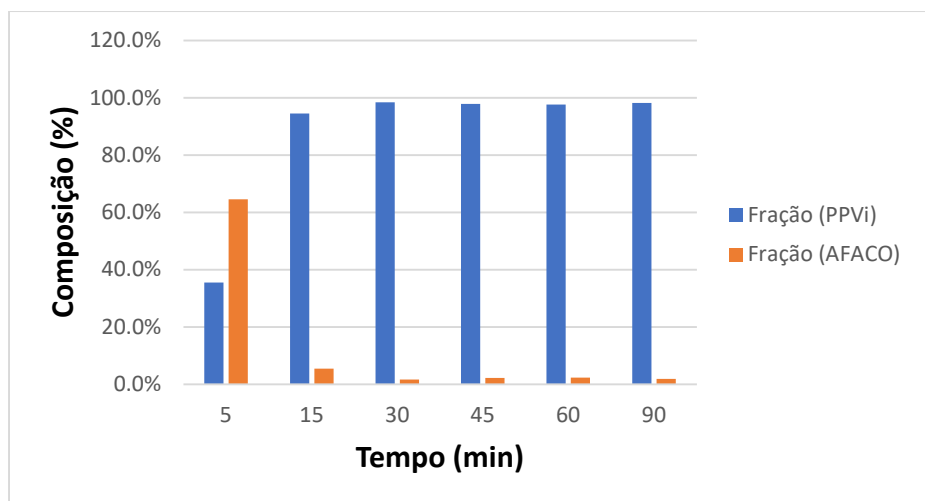
onde,  $\chi_{AFACO}$  é a fração molar de AFACO nos copolímeros,  $I_{H_b}$  é o valor da integral relativa ao pico assinalado com a letra (b) (AFACO);  $I_{H_a}$  é o valor da integral correspondente ao pico assinalado com a letra (a) (PVi),  $N_a$  é o número de prótons relacionados com o pico (a) e  $N_b$  é o número de prótons relacionados com o pico (d). E assim obtivemos as seguintes composições:

**Tabela 3.** Composição do polímero PVi/AFACO a cada tempo de reação.

	Integração (PPVi)	Integração (AFACO)	Fração (PPVi) (%)	Fração (AFACO) (%)
<b>R1A (5 min)</b>	<b>0.55</b>	<b>2</b>	<b>35.5</b>	<b>64.5</b>
<b>R2A (15 min)</b>	<b>17.12</b>	<b>2</b>	<b>94.5</b>	<b>5.5</b>
<b>R3A (30 min)</b>	<b>60.2</b>	<b>2</b>	<b>98.4</b>	<b>1.6</b>
<b>R4A (45 min)</b>	<b>44.55</b>	<b>2</b>	<b>97.8</b>	<b>2.2</b>
<b>R5A (60 min)</b>	<b>42.02</b>	<b>2</b>	<b>97.7</b>	<b>2.3</b>
<b>R6A (90 min)</b>	<b>53.58</b>	<b>2</b>	<b>98.2</b>	<b>1.8</b>

E na Figura 18 podemos ter uma melhor visualização das composições de PVi e AFACO em cada ponto da curva de conversão. O espectro de RMN é importante, pois podemos ver nele que houve de fato a conversão completa dos monômeros em polímeros, e podemos perceber isso através do desaparecimento do pico do AFACO e o aparecimento do novo pico do copolímero.





**Figura 18.** Composição do polímero PVi/AFACO pelo tempo.

E na Tabela 4, podemos ver um resumo de todos os dados obtidos desta reação, o peso molecular as composições e a conversão dos monômeros em polímero em cada tempo de reação.

**Tabela 4.** Dados obtidos da reação de polimerização pelo tempo de reação.

t (min)	Mn	Mw	PVi (%)	AFACO (%)	Conversão (%)
15	77057	47911	76.3%	23.7%	56%
30	68996	36311	79.2%	20.8%	86%
45	64113	31830	80.1%	19.9%	99%
60	60027	27355	81.4%	18.6%	100%
90	148591	36253	89.1%	10.9%	100%

## 5. Conclusão

O trabalho aqui apresentado, mostra uma contribuição para entender um pouco mais sobre os processos de polimerização em miniemulsão e suas vantagens, além de contribuir para o estudo e aplicação de polímeros de fontes renováveis.

Neste trabalho podemos ver que uma polimerização em miniemulsão de fato apresenta algumas vantagens, como por exemplo a produção de um látex mais estável e a obtenção de alto teor de sólidos do polímero. Através dessa reação feita em batelada foi possível obter um polímero com elevada massa molar e uma  $T_g$  em torno de 44 °C, uma  $T_g$  esperada para um polímero derivado de um óleo vegetal e acrilado.

Nota-se que o material obtido a partir do ácido ricinoleico modificado apresenta potencial para uma eventual substituição a monômeros vinílicos tendo em vista que ao analisar a composição do produto obtido, a incorporação do  $PV_i$  ao ácido ricinoleico modificado é bem elevada, devido a esse possuírem alto grau de incorporação de OMA em copolimerizações em meio disperso e devido aos látices apresentarem longos períodos de estabilidade em relação ao tamanho das partículas.

## 6. Referências Bibliográficas

1. J. W. Gooch, Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins, Springer, New York (2001).
2. R. Wool and X. S. Sun, Bio-Based Polymers and Composites, Academic Press, London (2005).
3. J. La Scala and R. P. Wool, J. Am. Oil Chem. Soc., 79(1), 59 (2002).
4. S. P. Bunker and R. P. Wool, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 40, 451 (2002).
5. Ali Ashter, S. "Introduction to Bioplastic Engineering". Oxford, UK. Ed. Elsevier (2016)
6. Schneider, R. "Extração, caracterização e transformação do óleo de ricino". **2002**. UFRGS
7. Campos, Eugênio S. C.; Santos, Viviani M. L. "Estudo do processo de extração do óleo de mamona em cooperativas do pólo São Francisco". ENGEVISTA, V. 17, n. 4, p. 477-490, Dezembro 2015.
8. Anderson M. M. S. M. "Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Magnéticos Empregando Polimerização Radicalar em Meios Homogêneo (Bulk) e heterogêneo (Miniemulsão)". 2016, UnB.
9. S. Ibrahim et al. "Dielectric study of polystyrene/polycaprolactone composites prepared by miniemulsion polymerization" J. Phys. Chem. of Solids 119 (2018) 56–61.
10. Bigon, Joice P. et al. "Vegetable Oils Acting as Encapsulated Bioactives and Costabilizers in Miniemulsion Polymerization Reactions" Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2018, 120, 1700130
11. Canevarolo Jr., Sebastião V. "Ciência dos Polímeros". Ed. Artliber 2ª edição (2006).
12. Machado, F. et al. "Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão". 2007, Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ.
13. Jensen, A. T. "Evaluation of the emulsion copolymerization of vinyl pivalate and methacrylated methyl oleate"; J. Appl. Polym. Sci. **2016**
14. Elton J. R. R. "Síntese de Copolímeros através de polimerização radicalar com desativação reversível" 2013, UFRJ.
15. Machado, T. O. et al. "Thiol-ene miniemulsion polymerization of a biobased monomer for biomedical applications" Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 159 (2017) 509–517
16. Nakan, U. "Linear Copolymer of N-isopropyl acrylamide and 2-hydroxyethylacrylate: Synthesis, Characterization and Monomer Reactivity Ratios". 2016, ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY Vol. 32, No. (5): Pg. 2347-2354
17. Shanshan Ren, "Bulk Free-Radical Copolymerization of *n*-Butyl Acrylate and *n*-Butyl Methacrylate: Reactivity Ratio Estimation". 2017, Macromolecular Reaction Engineering Journals.
18. C AKIR C ANAK, "Homopolymerization and synthesis of a new methacrylate monomer bearing a boron side group: characterization and determination of monomer reactivity ratios with styrene". 2017, Turkish Journal of Chemistry, Vol. 41 Pag. 209-220.
19. Humphry, J., "Process modelling in Anionically Polymerised Polyamide-6 (APA6) for the in situ polymerisation of composite matrices". 2017, Composites Communications 8 (2018) 111–114.
20. Cummings, S. et al. "Determination of reactivity ratios for the copolymerization of poly(acrylic acid-co-itaconic acid)" 2015. J. APPL. POLYM. SCI. 2016, DOI: 10.1002/APP.44014
21. Shanshan Ren, "Bulk Free-Radical Copolymerization of *n*-Butyl Acrylate and *n*-Butyl Methacrylate: Reactivity Ratio Estimation". 2017, Macromolecular Reaction Engineering Journals.
22. Jensen, A. T. "Evaluation of the emulsion copolymerization of vinyl pivalate and methacrylated methyl oleate" APPL. POLYM. SCI. 2016, DOI: 10.1002/APP.44129

23. G. Phalak et al. "Development of tri-functional biobased reactive diluent from ricinoleic acid for UV curable coating application" *Industrial Crops & Products* 119 (2018) 9–21.
24. Miles, D. C. B., J. H.; *Polymer Technology*; Temple Press Book: Londres, 1965.
25. Ouzineb, K. G., C.; McKenna, T. F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 97, 745.
26. Larissa S. et al. "Synthesis of a biobased monomer derived from castor oil and copolymerization in aqueous medium".
27. D. Thirumoolan et al " Synthesis, characterization and reactivity ratios of poly N-(p-bromophenyl)-2-methacrylamide-Co-Nvinyl- 2-pyrrolidone". *Journal of Saudi Chemical Society*, (2016) 20, 195–200
28. Zhen, Yao et al. "Solution copolymerization of ethylene and propylene by salicylaldiminato-derived [O-NS] TiCl<sub>3</sub>/MAO catalysts: synthesis, characterization and reactivity ratio estimation" *RSC Advances*, 2017, 7, 10175–10182
29. Benvenuta-Tapia, Juan José et al. " Estimation of Reactivity Ratios in the RAFT Copolymerization of Styrene and Glycidyl Methacrylate" *Journal Macromol. React. Eng.* **2018**, 1800003.
30. Kun-Young, Ko. Baek, Seung-Suk. Hwang, Seok-Ho " Synthesis of imide-based methacrylic monomers and their copolymerization with methyl methacrylate: monomer reactivity ratios and heat resistance properties" *Society of Chemical Industry. Polym Int* 2018; **67**: 957–963
31. R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization – A Mechanistic Approach*. Academic Press Limited San Diego. **1995**.
32. A. P. Lovell, M. S. El-Aaser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. John Wiley & Sons Ltda England. **1997**.
33. Eren, T., Küsefoğlu, S. H., Synthesis and characterization of copolymers of bromoacrylated methyl oleate, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94, 2475.